

**WATER- AND OIL-REPELLENT HAVING HIGH IGNITION POINT**

Patent Number: JP60040182  
 Publication date: 1985-03-02  
 Inventor(s): ITOU KATSUJI; others: 01  
 Applicant(s):: ASAHI GLASS KK  
 Requested Patent: ■ JP60040182  
 Application Number: JP19830148807 19830816  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: C09K3/18 ; D06M13/16 ; D06M15/00 ; D21H1/34  
 EC Classification:  
 Equivalents: JP2023004C, JP4032873B

**Abstract**

**PURPOSE:** To provide the titled water- and oil-repellent free from the problems of ignition and environmental pollution, by carrying out the emulsion polymerization of a polyfluoroalkyl-group-containing polymerizable compound and other copolymerizable compound in an aqueous solution of a saturated polyhydric alcohol.

**CONSTITUTION:** The objective water- and oil-repellent can be produced by the emulsion polymerization of (A) a polymerizable compound having polyfluoroalkyl group [preferably the unsaturated ester of formula  $RfR<1>OCOR<2>$  ( $Rf$  is 4-16C perfluoroalkyl;  $R<1>$  is 1-10C bivalent alkylene;  $R<2>$  is H or methyl) (e.g. the compound of formula I or II, etc.)) and (B) other copolymerizable compound [e.g. N-methylol (meth)acrylamide] in an aqueous solution of a saturated polyhydric alcohol (preferably a saturated aliphatic diol having a solubility coefficient of 9-12.5, e.g. dipropylene glycol). The amount of the copolymerized component A in the copolymer is preferably 50-80wt%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

原

③ 日本国特許庁 (JP) ④ 特許出願公開  
 ⑤ 公開特許公報 (A) 昭60-40182

⑥ Int. Cl. ⑦ 識別記号 ⑧ 庁内整理番号 ⑨ 公開 昭和60年(1985)3月2日  
 C 09 K 3/18 102 7229-4H  
 D 06 M 13/16 7107-4L  
 15/00 7107-4L  
 D 21 H 1/34 7921-4L  
 / C 08 F 26/06 7308-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑩ 発明の名称 高引火点を有する撥水撥油剤

⑪ 特 願 昭58-148807

⑫ 出 願 昭58(1983)8月16日

⑬ 発 明 者 伊 藤 勝 治 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1  
 ⑭ 発 明 者 松 尾 仁 横浜市緑区大能町39  
 ⑮ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ⑯ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

DPH SP 1133

明 細 書

1. 発明の名称

高引火点を有する撥水撥油剤

2. 特許請求の範囲

1. ポリフルオロアルキル基を有する重合可能な化合物と他の共重合可能な化合物を飽和多価アルコール水溶液中で乳化重合してなることを特徴とする高引火点を有する撥水撥油剤。
2. ポリフルオロアルキル基を有する重合可能な化合物が、一般式  $R_1R^1OCOCR^1=CH_2$  (但し、式中の  $R_1$  は炭素数4~16個の直鎖状又は分枝状のパーフルオロアルキル基、 $R^1$  は炭素数1~19個の直鎖状又は分枝状の二価のアルケレン基、 $R^2$  は水素原子又はメチル基を示す) で表わされる不飽和エステルである特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤。
3. 飽和多価アルコールが溶解度係数9~12.5の飽和脂肪族ジオールである特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤。

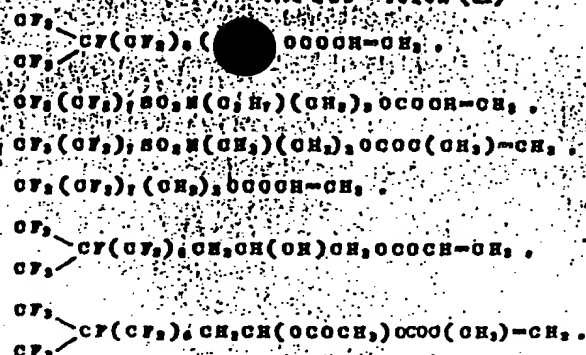
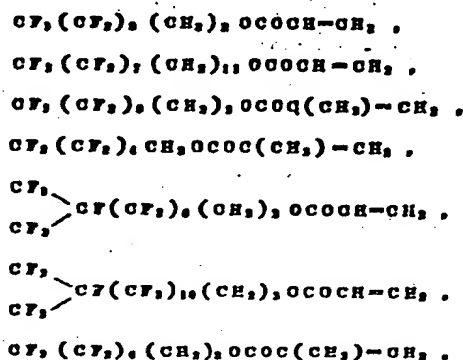
3. 発明の詳細な説明

本発明は、飽和多価アルコール水溶液中で乳化重合して得られる、高引火点を有するフッ素系撥水撥油剤に関する。

ポリフルオロアルキル基を有する重合可能な化合物(以下PFA化合物という)を含有する共重合体からなる撥水撥油剤は従来より種々知られている。これらの共重合体は乳化重合、溶液重合、又は塊状重合で得られ、水性分散液、有機溶液、あるいは有機分散液として使用されるが、火災や作業環境汚染の問題から水性分散液として使用することが望ましい。乳化重合においては、水性乳剤液が直接得られるが、この水性分散液は安定性が低く、一般に分散を助長する目的で有機溶媒が使用される。従来、かかる有機溶媒には重合体との相溶性の問題から、アセトンのような比較的沸点の低い液体を使わざるを得ず、引火の恐れや環境汚染の心配があった。本発明者等の検討によれば、必ずしも低沸点溶媒でなくとも、飽和多価アルコールのよう

な溶媒を使用すれば、乳化重合も可能であり、しかも安定な水性分散液が得られることがわかった。これにより、引火の恐れや環境汚染の心配がない水性分散液型の撥水剤油剤を得ることが出来る。すなわち、本発明はポリフルオロアルキル基を有する重合可能な化合物と、他の共重合可能な化合物を飽和多価アルコール水溶液中で乳化重合してなることを特徴とする高引火点を有する撥水剤油剤に関するものである。

本発明における FFA 化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、



等の炭素数 3 ~ 20 個、好ましくは 4 ~ 16 個のパーフルオロアルキル基を有するアクリレート又はメタクリレートで代表される不飽和エステル類である。特に、一般式  $\text{R}_1\text{R}/\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$  (但し、式中の  $\text{R}_1$  は炭素数 4 ~ 16 個の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基、 $\text{R}_2$  は炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状又は分岐状の二価のアルキレン基、 $\text{R}$  は水素原子又はメチル基を示す。) で表わされる不飽和エステルが好適な具体例として例示され得る。

FFA 化合物と共重合可能な化合物としては

メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アジラジニルアクリレート、アジラジニルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド、エチレンジアクリレート、エチレンジメタクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、3-フロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの如き架橋性単量体の他、塩化ビニル、エチレン、酢酸ビニル、酢化ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、ベンジルアクリレート又はメタクリレート、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、無水マレイン酸、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等を例

示できるが、これらの一種又は二種以上と FFA 化合物とで共重合体を形成し得る。

本発明の撥水剤油剤は、前記化合物を飽和多価アルコール水溶液中で乳化重合することにより得ることが出来る。飽和多価アルコールの具体例は、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールの如きグリコール類、その他グリセリン、ソルビールの如きものである。特に溶解度係数 8 ~ 16、好ましくは 9 ~ 12.5 の飽和脂肪族ジオールであり、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオールが好適である。これらの多価アルコールは、単独もしくは混合して用いることができる。さらに水溶性ケトン、エステル、あるいはエー

アルコートを併用してもよいが、かかる場合には多価アルコールの割合を70重量%以上とすることが好ましい。

本発明における共重合体においてPFA化合物の共重合割合は少なくとも40重量%、特に50～80重量%程度が適当である。無機性単量体の共重合割合は少くなく、通常は1～10重量%、特に2～5重量%程度が適当である。多価アルコールの使用量については乳化重合時に使用する全単量体に対して10～200重量%、特に60～100重量%が適当である。使用する界面活性剤、重合開始剤については特に制限はなく、界面活性剤としては陰イオン性、陽イオン性、あるいは非イオン性の各種乳化剤のほとんどすべてを使用でき、重合開始剤としては有機過氧化物、アゾ化合物、過硫酸塩の如き各種重合開始剤、更にはF系の如き電離性放射線などが採用できる。

本発明の親水親油剤は被処理物品の種類により任意の方法で適用され得る。例えば、浸漬法

布帛の如き被処理物の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。又、必要ならば適当なる溶剤と共に適用し、超音波を行なつてもよい。更に本発明の親水親油剤は、他の重合体プレンドーを混合しても良く、他の親水剤や親油剤あるいは防虫剤、防霉剤、防霉防止剤、染料安定剤、防シワ剤など添加剤を適宜添加して併用することも勿論可能である。

本発明の親水親油剤で処理され得る物品は、特に限定なく種々の例をあげることができる。例えば、樹脂被覆物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属及び酸化物、窯業製品、プラスチック、陶器およびプラスチックなどがある。而して、繊維被覆物としては、綿、麻、羊毛、絹などの動物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンの如き種々の合成繊維、レーヨン、アセタートの如き半合成繊維、ガラス繊維、炭

素繊維、アスベスト繊維の如き無機繊維、或いはこれらの混合繊維の被覆物があげられる。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。以下の実施例中に示す親水性、親油性については、次の様な尺度で示してある。即ち、親水性はJIS L-1005のスプレー法による親水性A（下記第1表参照）をもつて製わし、親油性は下記第2表に示された試験溶液を試料布の上、二ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸透状態により判定する（AATCC-TM118-1966）。

第 1 表

親水性A	状 態
100	表面に付着浸透のないもの
90	表面にわずかに付着浸透を示すもの
80	表面に部分的浸透を示すもの
70	表面に浸透を示すもの
50	表面全体に浸透を示すもの
0	表面が完全に浸透を示すもの

第 2 表

親油性	試 験 溶 液	表面張力 dyne/cm 25°C
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/MuJol65混合溶液	29.6
1	MuJol	31.2
0	1に及ばないもの	

尚、親水性A、親油性に+印を付したものは、それぞれの性能がわずかに良好なものを示す。

#### 合成例 1

この例では、多価アルコール水溶液中で乳化するの典型的な方法を、多価アルコールとしてジプロピレングリコールを用いPFA化合物、塩化ビニル、ステアリン酸トリレート、ノノテロールアクリルアミドの四元共重合体の具体例にて説明する。

攪拌機を装着したガラス製オートクレーブ  
(内容積1ℓ)中に $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_n\text{F}_{12n+1}$   
( $n=6\sim 12$ , 平均9)112g, ステアリ  
ルメタクリレート44g, N-メタロールア  
クリルアミド4g, 脱酸素した純水260g, ジ  
プロピレングリコール140g, アソビスイ  
ズブチルアミジン-2塩酸塩3.2g,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$   
( $\text{CH}_2\text{CHO}$ )<sub>2</sub>, ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>10</sub> H 16g,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}(\text{CH}_2)_2$   
 $\text{CH}_3$   
- $\text{COO}^\ominus$  ( $n=8\sim 16$ , 平均13) 2gを入れ、

窒素気流下に攪拌することによつて充分乳化分  
散させる。次に塩化ビニル40gを圧入充填し、  
反応容器の温度を徐々に上げていき、攪拌下に  
50℃で20時間共重合反応せしめる。固形分  
含量34.5%の半透明なラテックスが得られた。  
引火点を測定したところ100℃以上であつた。

実施例1～4及び比較例1～4

ポリエステル布を試験布として使用する。本  
発明による撥水撥油剤及び本発明品以外の撥水  
撥油剤を水で希釈して濃度0.075重量%の乳

濁液を調整した後、各試験布を試験用紙に2秒  
間浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞つ  
て、クエツトピツタアップを90%とした。次  
いで100℃で3分間乾燥、更に175℃で1  
分間熱処理することにより撥水撥油処理した。

第3表に性能を示す。同第3表においては、  
FAは $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$  ( $n=5\sim 11$ ,  
平均8), FMAは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$   
( $n=5\sim 11$ , 平均8), StMAは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_6\text{H}_5$ ,  
DOMはジオクタナールマレート, VClは塩化ビニ  
ル, N-MAMはN-メタロールアクリルアミド  
を示している。ORは撥油性, WRは撥水性,  
DC-3はJISL-1092-322法によるドライ  
クリーニング3回後の結果, HL-3はJISL-  
0217-103法による洗濯3回後の結果を示し  
ている。

第 3 表

実 施 例	撥水撥油剤共重合割合 wt%	添加剤	引火点℃	耐 久 性						
				初 期		DC-3		HL-3		
				OR	WR	OR	WR	OR	WR	
1	FMA/BtMA/VCl/N-MAM 56 22 20 2	ジプロピレン グリコール	>100℃	6	100	4	100	4	100	
2	FMA/BtMA/VCl/N-MAM 56 22 20 2	1,5-ペンタン ジオール	>100℃	6	100	4	90	4	90	
3	FMA/BtMA/VCl/N-MAM 56 22 20 2	1,6-ヘキサン ジオール	>100℃	6	100	4	100	4	90	
4	FA /DOM /VCl/N-MAM 70 6 21 3	ジプロピレン グリコール	>100℃	6	100	4	90	4	90	
比 較 例	1	FMA/BtMA/VCl/N-MAM 56 22 20 2	アセトン	13℃	6	100	4	100	4	100
	2	FMA/BtMA/VCl/N-MAM 56 22 20 2	水のみ	ラテックスは得られない						
	3	FMA/BtMA/VCl/N-MAM 56 22 20 2	ジグライム	ラテックスは得られない						
4	FA /DOM /VCl/N-MAM 720 6 21 3	アセトン	13℃	6	100	4	90	4	90	